

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 9 月 26 日 (26.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/074260 A1

- (51) 国際特許分類: A61K 7/00, 7/40, 7/42
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/02259
- (22) 国際出願日: 2002 年 3 月 11 日 (11.03.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-76884 2001 年 3 月 16 日 (16.03.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社資生堂 (SHISEIDO COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒104-8010 東京都中央区銀座7丁目5番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 忠司 (NAKA-MURA, Tadashi) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区早瀬2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COSMETIC W/O/W EMULSION PREPARATION

(54) 発明の名称: W/O/W型乳化化粧品

(57) Abstract: A cosmetic W/O/W emulsion preparation obtained by dispersing a W/O emulsion into an external aqueous phase, wherein the W/O emulsion contains an emulsifying agent having an HLB of 7 or lower and an electrolyte and the external aqueous phase contains an alkyl-modified carboxyvinyl polymer.

(57) 要約:

W/O型エマルジョンを外水相中に分散してなるW/O/W型乳化化粧品であって、上記W/O型エマルジョンが、HLB 7以下の乳化剤と電解質を含み、上記外水相がアルキル変性カルボキシビニルポリマーを含むW/O/W型乳化化粧品。



WO 02/074260 A1

## 明 細 書

## W／O／W型乳化化粧料

## 技術分野

本発明はW／O／W型の乳化化粧料に関する。更に詳しくは、肌への塗布感触、なじみのよさ、うるおい感などの使用感に優れるとともに、経時安定性の良好なW／O／W型の乳化化粧料に関する。

## 背景技術

従来、乳化化粧料としてO／W型、W／O型乳化化粧料が汎用されているが、マルチタイプエマルジョンであるW／O／W型乳化化粧料は、O／W型、W／O型の乳化化粧料のそれぞれにはない使用感付与が可能であり、例えば、肌への塗布時に転相するようなみずみずしい使用感触をもつようにしたものなどが知られている。

しかしながら、肌への塗布時に転相するようなみずみずしい使用感触をもつものは、W／O／W型製剤の系が不安定であり、経時安定性に劣るという問題がある。そのため、経時安定性と使用感触の良好なW／O／W型製剤が求められている。

安定なW／O／W型複合エマルジョンを得る方法としては、例えば特開平2-95433号公報には、SPG膜を用いて、内相W／O型微細エマルジョン及びW／O／W型複合エマルジョンを調製する方法が開示されている。特開昭59-127646号公報及び特開昭60-193529号公報には、特定のベントナイトや金属石鹸を用いてW／Oエマルジョンを調製した後、N-長鎖アシル酸性アミノ酸モノ塩や親水性ノニオン活性剤を用いて、O／W型複合エマルジョンを調製する方法が開示されている。また、特開平11-33391号公報には、W／O

型エマルジョンをアルキル変性カルボキシビニルポリマーを用いて外水相中に分散させることによって、W/O/W型複合エマルジョンの安定性を向上させる技術が開示されている。

しかしながら、これまでのW/O/W型製剤においては、いずれも使用性と経時安定性をともに十分に満足し得る程度にまで至っていない。

#### 発明の開示

従って、本発明は、上記従来技術の課題を解決して、肌への塗布時に転相するようなみずみずしい使用感触、なめらかさ、うるおい感をもちつつ、経時安定性の良好なW/O/W型の乳化化粧品を提供することを目的とする。

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、内水相に電解質を配合し、特定の乳化剤を用いて乳化、調製したW/O型エマルジョンを、アルキル変性カルボキシビニルポリマーを含む外水相中に分散させてW/O/W型複合エマルジョンを調製することで、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、W/O型エマルジョンを外水相中に分散してなるW/O/W型乳化化粧品であって、前記W/O型エマルジョンがHLB 7以下の乳化剤と電解質を含み、前記外水相がアルキル変性カルボキシビニルポリマーを含むW/O/W型乳化化粧品を提供するものである。

また本発明は、HLB 7以下の乳化剤が、多価アルコールのポリヒドロキシステアリン酸エステル、及びポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種である、上記W/O/W型乳化化粧品を提供するものである。

さらに本発明は、電解質が、アミノ酸、L-アスコルビン酸、及

びそれらの誘導体の中から選ばれる少なくとも1種である、上記W/O/W型乳化化粧料を提供するものである。

発明を実施するための形態

以下、本発明について詳述する。

W/O/W型乳化化粧料は、外水相中にW/O型エマルジョンを分散した構造をなす。

本発明では、内相をなすW/Oエマルジョンにおいて、最内相である水相中に電解質を含む。電解質としては、特に限定されるものでないが、アミノ酸、L-アスコルビン酸、又はそれらの誘導体が好ましく用いられる。そのような誘導体としては塩、エステル等が挙げられる。

アミノ酸又はその誘導体としては、一般的な食品添加物、局方医薬品として知られているアミノ酸又はその塩の中から好適に選択される。例えば、L-アラニン、 $\beta$ -アラニン、L-アルギニン塩酸塩、L-アスパラギン酸1水和物、L-アスパラギン酸、L-チトリン、L-グルタミン酸、L-グルタミン酸塩酸塩、L-グルタミン、グリシン、トリメチルグリシン、L-ヒスチジン、L-ヒスチジン塩酸塩1水和物、L-ヒドロキシプロリン、L-イソロイシン、L-ロイシン、L-リジン、L-リジン塩酸塩、L-オルニチン塩酸塩、L-プロリン、L-フェニルアラニン、L-セリン、L-スレオニン、L-トリプトファン、L-チロシン、L-バリン、L-ドーパ、及びL- $\alpha$ アミノ酪酸等が挙げられる。なかでも、グリシン、L-セリン、L-アラニン、L-プロリン、トリメチルグリシン等が好ましく用いられる。

また、上記アミノ酸の金属塩としては1価金属塩、すなわちナトリウム、カリウム、リチウムの塩、2価金属塩のカルシウム、マグ

ネシウム塩なども用いることができる。なかでも、L-アスパラギン酸ナトリウム1水和物、L-アスパラギン酸カリウム2水和物、L-グルタミン酸ナトリウム1水和物、L-グルタミン酸カリウム1水和物等が好ましいものとして挙げられる。

L-アスコルビン酸は一般にビタミンCといわれ、その誘導体としては、L-アスコルビン酸モノステアレート、L-アスコルビン酸モノパルミテート、L-アスコルビン酸モノオレート等のL-アスコルビン酸モノアルキルエステル類；L-アスコルビン酸モノリン酸エステル、L-アスコルビン酸-2-硫酸エステル等のL-アスコルビン酸モノエステル類；L-アスコルビン酸ジステアレート、L-アスコルビン酸ジパルミテート、L-アスコルビン酸ジオレート等のL-アスコルビン酸ジアルキルエステル類；L-アスコルビン酸トリステアレート、L-アスコルビン酸トリパルミテート、L-アスコルビン酸トリオレート等のL-アスコルビン酸トリアルキルエステル類；L-アスコルビン酸トリリン酸エステル等のL-アスコルビン酸トリエステル類；L-アスコルビン酸2-グルコシド等のL-アスコルビン酸グルコシド類などが挙げられる。なかでも、L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸リン酸エステル、L-アスコルビン酸-2-硫酸エステル、L-アスコルビン酸2-グルコシド等が好ましく用いられる。

電解質は、上記アミノ酸、L-アスコルビン酸、及びそれらの誘導体の中から1種又はそれ以上が好ましく用いられる。

これら電解質の配合量は、本発明化粧料全量中に0.01～5重量%であるのが好ましく、特に0.1～3重量%である。この配合量が少なすぎると使用感の向上がみられず、一方、配合量が多すぎると経時安定性が悪くなる場合がある。

油相に含まれる油分としては、特に限定されるものでなく、例え

ば液体油脂、固体油脂、ロウ、炭化水素油、高級脂肪酸、高級アルコール、合成エステル油、シリコーン油等が用いられるが、これらに限定されるものでない。

液体油脂としては、例えばアボガド油、ツバキ油、タートル油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、パーシク油、小麦胚芽油、サザンカ油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、エノ油、大豆油、落花生油、茶実油、カヤ油、コメヌカ油、シナギリ油、日本キリ油、ホホバ油、胚芽油、トリグリセリン、トリオクタン酸グリセリン、トリイソパルミチン酸グリセリン等が挙げられる。

固体油脂としては、例えばカカオ脂、ヤシ油、馬脂、硬化ヤシ油、パーム油、牛脂、羊脂、硬化牛脂、パーム核油、豚脂、牛骨脂、モクロウ核油、硬化油、牛脚脂、モクロウ、硬化ヒマシ油等が挙げられる。

ロウ類としては、例えばミツロウ、カンデリラロウ、綿ロウ、カルナウバロウ、ベイベリーロウ、イボタロウ、鯨ロウ、モンタンロウ、ヌカロウ、ラノリン、カポックロウ、酢酸ラノリン、液状ラノリン、サトウキビロウ、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、還元ラノリン、ジョジョバロウ、硬質ラノリン、セラックロウ、POE ラノリンアルコールエーテル、POE ラノリンアルコールアセテート、POE コレステロールエーテル、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、POE 水素添加ラノリンアルコールエーテル等が挙げられる。

炭化水素油としては、例えば流動パラフィン、オゾケライト、スクワレン、プリスタン、パラフィン、セレシン、スクワレン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。

高級脂肪酸としては、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミ

チン酸、イソステアリン酸、ステアリン酸、ベヘン（ベヘニン）酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ウンデシレン酸、トール酸等が挙げられる。

高級アルコールとしては、例えばセチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ミリスチルアルコール、セトステアリルアルコール等が挙げられる。

合成エステル油としては、例えばミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、12-ヒドロキシステアリル酸コレステリル、ジ-2-エチルヘキシル酸エチレングリコール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキシル酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキシル酸ペンタエリスリトール、トリ-2-エチルヘキシル酸グリセリン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、セチル2-エチルヘキサノエート、2-エチルヘキシルパルミテート、トリミリスチン酸グリセリン、トリ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセライド、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、オレイン酸オイル、セトステアリルアルコール、アセトグリセライド、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、アジピン酸ジイソブチル、N-ラウロイル-L-グルタミン酸-2-オクチルドデシルエステル、アジピン酸ジ-2-ヘプチルウンデシル、エチルラウレート、セバチン酸ジ

ー 2 - エチルヘキシル、ミリスチン酸 2 - ヘキシルデシル、パルミチン酸 2 - ヘキシルデシル、アジピン酸 2 - ヘキシルデシル、セバチン酸ジイソプロピル、コハク酸 2 - エチルヘキシル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、クエン酸トリエチル等が挙げられる。

シリコーン油としては、例えばジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン等の鎖状ポリシロキサンや、デカメチルポリシロキサン、ドデカメチルポリシロキサン、テトラメチルテトラヒドロジェンポリシロキサンなどの環状ポリシロキサン等が挙げられる。

油分は 1 種又はそれ以上を用いることができる。

上記内水相と油相とを HLB 7 以下の乳化剤で乳化しての W/O 型エマルジョンを形成する。HLB が 7 を超えるものでは親水性が高く、安定な W/O 型エマルジョンをつくることができず、好ましくない。なお HLB は下記数 1 で表される川上式により算出される。

$$\text{HLB} = 7 + 11.7 \cdot \log (MW/MO)$$

ただし、式中、MW は親水基部の分子量を表し、MO は親油性基部の分子量を表す。

HLB 7 以下の乳化剤としては、例えばソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンモノイソステアレート、ソルビタントリステアレートなどのソルビタン脂肪酸エステル類；グリセロールモノステアレート、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレートなどのグリセリン脂肪酸エステル類；POE(5) 硬化ヒマシ油、POE(7.5) 硬化ヒマシ油、POE(10) 硬化ヒマシ油などのポリオキシエチレン硬化ヒマシ油；ジメチコンコポリオール、セチルジメチコンコポリオール、ジメチコンコポリオールクロスポリマーなどのポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤；ポリオキシアлкレン化グリコール脂肪酸エステル系界面活性剤；ポリグ



リセリン脂肪酸エステル系界面活性剤；多価アルコールのポリヒドロキシステアリン酸エステル、ポリヒドロキシステアリルポリグリセリンや、ポリオキシエチレン化鎖及び／又はポリオキシプロピレン化鎖を含む架橋型オルガノポリシロキサンエラストマーなどが挙げられる。

なかでも、多価アルコールのポリヒドロキシステアリン酸エステルであるポリヒドロキシステアリルアルキレン化グリコール（例えば、ジポリヒドロキシステアリン酸ポリエチレングリコールである「アラセル P135」；ICI 社製）、ポリヒドロキシステアリルポリグリセリン（「DEHYMULUS PGPH」；ヘンケル社製）、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤であるジメチコンコポリオール（「シリコンSC 9450」；信越化学工業（株）製）、ポリオキシエチレン化鎖および／またはポリオキシプロピレン化鎖を含む架橋型オルガノポリシロキサンエラストマー（「KSG 21」；信越化学工業（株）製）等を好ましく用いることができる。

HLB 7 以下の乳化剤の配合量は、本発明化粧料全量中に0.01～10重量％が好ましく、特には 0.1～7 重量％である。この配合量が少なすぎると使用感の向上はみられず、一方、配合量が多すぎるとW／O／W型乳化物の形成が不安定な場合がある。

本発明のW／O／W型乳化化粧料は、外水相中にアルキル変性カルボキシビニルポリマーを含む。

本発明に用いられるアルキル変性カルボキシビニルポリマーは、乳化剤及び増粘剤として作用するものである。アルキル変性カルボキシビニルポリマーは分子量50万～300万程度のものが好ましい。アルキル変性カルボキシビニルポリマーは、例えば「CARBOPOL 1342」、「PEMULEN TR-1」、「PEMULEN TR-2」（以上、いずれもB. F. Goodrich社製）等として市販されており、これらを好適に用いる

ことができる。

アルキル変性カルボキシビニルポリマーの配合量は、本発明化粧料全量中に0.01～2重量%が好ましい。この配合量が少なすぎると安定性が悪くなり、一方、配合量が多すぎるときしみ感、よれが生じる場合がある。

本発明のW／O／W型乳化化粧料には、必要に応じて、上記必須成分の他に、本発明の効果を損わない範囲で、通常化粧料に配合される任意添加成分を配合してもよい。このような添加成分としては、例えばポリエチレングリコール、グリセリン1，3－ブチレングリコール、エリスリトール、ソルビトール、キシリトール、マルチトール等の保湿剤；セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、クインスシード、カラギーナン、ペクチン、マンナン、カードラン、コンドロイチン硫酸、デンプン、ガラクトン、デルマタン硫酸、グリコーゲン、アラビアガム、ヘパラン硫酸、ヒアルロン酸、ヒアルロン酸ナトリウム、トラガントガム、ケラタン硫酸、コンドロイチン、キサンタンガム、ムコイチン硫酸、ヒドロキシエチルグアガム、カルボキシメチルグアガム、グアガム、デキストラン、ケラト硫酸、ローカストビーンガム、サクシノグルカン、カロニン酸、キチン、キトサン、カルボキシメチルキチン、寒天等の増粘剤；エタノール等の低級アルコール；ブチルヒドロキシトルエン、トコフェロール、フィチン等の酸化防止剤；安息香酸、サリチル酸、ソルビン酸、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、ヘキサクロロフェン等の抗菌剤；パラアミノ安息香酸（以下「PABA」と略記）、PABAモノグリセリンエステル、N，N－ジプロポキシPABAエチルエステル、N，N－ジエトキシPABAエチルエステル、N，N－ジメチルPABAメチルエス

テル、N，N－ジメチルPABAエチルエステル、N，N－ジメチルPABAブチルエステル、N，N－ジメチルPABA2－エチルヘキシルエステル等の安息香酸系紫外線吸収剤；ホモメンチルーN－アセチルアントラニレート等のアントラニル酸系紫外線吸収剤；アミルサリシレート、メンチルサリシレート、ホモメンチルサリシレート、オクチルサリシレート、フェニルサリシレート、ベンジルサリシレート、p－イソプロパノールフェニルサリシレート等のサリチル酸系紫外線吸収剤；オクチルシンナメート、エチルー4－イソプロピルシンナメート、メチルー2，5－ジイソプロピルシンナメート、エチルー2，4－ジイソプロピルシンナメート、メチルー2，4－ジイソプロピルシンナメート、プロピルーp－メトキシシンナメート、イソプロピルーp－メトキシシンナメート、イソアミルーp－メトキシシンナメート、オクチルーp－メトキシシンナメート（2－エチルヘキシル－p－メトキシシンナメート）、2－エトキシエチルーp－メトキシシンナメート、シクロヘキシル－p－メトキシシンナメート、エチルー $\alpha$ －シアノー $\beta$ －フェニルシンナメート、2－エチルヘキシル－ $\alpha$ －シアノー $\beta$ －フェニルシンナメート、グリセリルモノ－2－エチルヘキサノイル－ジパラメトキシシンナメート等のケイ皮酸系紫外線吸収剤；〔3－ビス（トリメチルシロキシ）メチルシリル－1－メチルプロピル〕－3，4，5－トリメトキシシンナメート、〔3－ビス（トリメチルシロキシ）メチルシリル－3－メチルプロピル〕－3，4，5－トリメトキシシンナメート、〔3－ビス（トリメチルシロキシ）メチルシリルプロピル〕－3，4，5－トリメトキシシンナメート、〔3－ビス（トリメチルシロキシ）メチルシリルブチル〕－3，4，5－トリメトキシシンナメート、〔3－トリス（トリメチルシロキシ）シリルブチル〕－3，4，5－トリメトキシシンナメート、〔3－トリス（トリメチルシ

ロキシ) シリルブチル] - 3, 4, 5 - トリメトキシシンナメート、[3 - トリス (トリメチルシロキシ) シリル - 1 - メチルプロピル] - 3, 4 - ジメトキシシンナメート等のシリコン系ケイ皮酸紫外線吸収剤; 2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - 4' - メチルベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン - 5 - スルホン酸塩、4 - フェニルベンゾフェノン、2 - エチルヘキシル - 4' - フェニル - ベンゾフェノン - 2 - カルボキシレート、2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノン、4 - ヒドロキシ - 3 - カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤; 3 - (4' - メチルベンジリデン) - d, 1 - カンファー、3 - ベンジリデン - d, 1 - カンファー、ウロカニン酸エチルエステル、2 - フェニル - 5 - メチルベンゾキサゾール、2, 2' - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニルベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - t - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、ジベンザラジン、ジアニソイルメタン、4 - メトキシ - 4' - t - ブチルジベンゾイルメタン、5 - (3, 3' - ジメチル - 2 - ノルボルニリデン) - 3 - ペンタン - 2 - オン等の紫外線吸収剤; アシルサルコシン酸 (例えばラウロイルサルコシナトリウム)、グルタチオン、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸等の有機酸; ビタミンA 及びその誘導体、ビタミンB<sub>6</sub> 塩酸塩、ビタミンB<sub>6</sub> トリパルミテート、ビタミンB<sub>6</sub> ジオクタノエート、ビタミンB<sub>2</sub> およびその誘導体、ビタミンB<sub>12</sub>、ビタミンB<sub>15</sub> 及びその誘導体等のビ

タミンB類、 $\alpha$ -トコフェロール、 $\beta$ -トコフェロール、 $\gamma$ -トコフェロール、ビタミンEアセテート等のビタミンE類、ビタミンD類、ビタミンH、パントテン酸、パンテチン、ニコチン酸アミド、ニコチン酸ベンジル等のビタミン類； $\gamma$ -オリザノール、アラントイン、グリチルリチン酸（塩）、グリチルレチン酸及びその誘導体、トラネキサム酸及びその誘導体〔トラネキサム酸誘導体としては、トラネキサム酸二量体（例えば、塩酸トランス-4-（トランス-アミノメチルシクロヘキサンカルボニル）アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸、等）、トラネキサム酸とハイドロキノンのエステル体（例えば、トランス-4-アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸4'-ヒドロキシフェニルエステル、等）、トラネキサム酸とゲンチシン酸のエステル体（例えば、2-（トランス-4-アミノメチルシクロヘキシルカルボニルオキシ）-5-ヒドロキシ安息香酸及びその塩、等）、トラネキサム酸のアミド体（例えば、トランス-4-アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸メチルアミド及びその塩、トランス-4-（p-メトキシベンゾイル）アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸及びその塩、トランス-4-グアニジノメチルシクロヘキサンカルボン酸及びその塩、等〕、ヒノキチオール、ビサボロール、ユーカルプトーン、チモール、イノシトール、サイコサポニン、ニンジンサポニン、ヘチマサポニン、ムクロジサポニン等のサポニン類、パントテニルエチルエーテル、エチニルエストラジオール、トラネキサム酸、アルブチン、セファランチン、プラセンタエキス等の各種薬剤；ギシギシ、クララ、コウホネ、オレンジ、セージ、ノコギリソウ、セニアオイ、センブリ、タイム、トウキ、トウヒ、バーチ、スギナ、ヘチマ、マロニエ、ユキノシタ、アルニカ、ユリ、ヨモギ、シャクヤク、アロエ、クチナシ、サワラ等の植物の抽出物；色素；多孔質及び／又は吸水性の粉末（例

例えば、トウモロコシやバレイショ等から得られるスターチ類、無水ケイ酸、タルク、カオリン、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、アルギン酸カルシウム等の粉末) ; モノラウリン酸ソルビタン、モノパルミチン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン、モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、ポリエチレングリコールモノオレート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリグリコールジエーテル、ラウロイルジエタノールアמיד、脂肪酸イソプロパノールアמיד、マルチトールヒドロキシ脂肪酸エーテル、アルキル化多糖、アルキルグルコシド、シュガーエステル等の非イオン性活性剤 ; ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウムラウリルアミンオキサイド等のカチオン性界面活性剤 ; パルミチン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、アルキル硫酸トリエタノールアミンエーテル、ロート油、リニアドデシルベンゼン硫酸、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油マレイン酸、アシルメチルタウリン等のアニオン性界面活性剤 ; 両性界面活性剤 ; 中和剤 ; 防腐剤 ; 香料 ; 顔料等が挙げられる。

本発明のW/O/W型乳化化粧料の製造方法は、特に限定されるものでなく、常法により製造することができる。例えばディスパー等の乳化機を用いて攪拌混合して製造されるW/O型エマルジョンを調製し、これと、アルキル変性カルボキシビニルポリマーを含む外水相とを混合・乳化することにより得られる。

## 実施例

以下に本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものでない。なお、

配合量は重量%である。

まず実施例に先立ち、各実施例、比較例で採用した試験方法、評価方法について説明する。

#### 使用感官能試験評価

男女各30名（計60名）のパネルに、各実施例、比較例で得た各試験料を実際に使用してもらい、転相感、みずみずしさ、なめらかさ、うるおい感につき、それぞれ下記の基準に基づいて評価した。

##### 転相感の評価基準

- ++：肌への塗布時 転相を感じたパネルが30名以上
- ＋：肌への塗布時 転相を感じたパネルが10～29名
- ±：肌への塗布時 転相を感じたパネルが5～9名
- －：肌への塗布時 転相を感じたパネルが4名以下

##### みずみずしさの評価基準

- ++：肌のみずみずしさを感じたパネルが30名以上
- ＋：肌のみずみずしさを感じたパネルが10～29名
- ±：肌のみずみずしさを感じたパネルが5～9名
- －：肌のみずみずしさを感じたパネルが4名以下

##### 肌のなめらかさ評価基準

- ++：肌のなめらかさを感じたパネルが30名以上
- ＋：肌のなめらかさを感じたパネルが10～29名
- ±：肌のなめらかさを感じたパネルが5～9名
- －：肌のなめらかさを感じたパネルが4名以下

##### 肌のうるおい感の評価基準

- ++：肌のうるおい感を感じたパネルが30名以上
- ＋：肌のうるおい感を感じたパネルが10～29名
- ±：肌のうるおい感を感じたパネルが5～9名
- －：肌のうるおい感を感じたパネルが4名以下

## 安定性評価

実施例、比較例で得た各試料を、それぞれ50mlのサンプル管（ガラス瓶）に充填し、室温、50℃で、2週間放置後、肉眼及び顕微鏡にて評価した。

（評価基準）

- ++：全く分離しておらず、乳化粒子を安定である
- ＋：分離していないが、乳化粒子が一部壊れている
- ±：分離していないが、乳化粒子が壊れている
- －：分離しており、乳化粒子も壊れている

## 実施例 1 ～ 7

下記表 I 及び II に示す組成で試料を調製した。

## 製法

成分（12）（一部）に成分（7），（8）を溶解した後、（9），（10）を加え、完全溶解し、外水相パーツを調製した。次に、油相（4），（5）に（1）を添加し、60℃にて均一溶解した。ここに、（12）（残りの一部）に（6）を加えて水溶液としたものを添加し、均一分散を行い、W／Oエマルジョンパーツを得た。このW／Oエマルジョンパーツを、最初に調製した外水相パーツに加え、均一分散を行い、ここにさらに（12）（残部）に（11）を溶解したもので中和を行い、均一分散を行った。

## 評価

これら試料を用いて、上記評価方法にしたがって使用感、安定性について評価した。また乳化のタイプについても目視及び顕微鏡観察により評価した。結果を表 I 及び II に示す。



表 I

配 合 成 分		実施例			
		1	2	3	4
<u>配合（重量％）</u>					
(1) ジポリヒドロキシステアリン酸ポリエチレングリコール（「アレル P135」：HLB 約5.5）		2.0	0.1	5.0	1.0
(2) POE(20)グリセリルモノイソステアレート（HLB＝14）		—	—	—	—
(3) POE(6)グリセリルモノイソステアレート（HLB＝8）		—	—	—	—
(4) スクワラン		10.0	10.0	10.0	10.0
(5) ジメチルポリシロキサン		10.0	10.0	10.0	10.0
(6) L-グルタミン酸ナトリウム		0.5	0.05	1.0	0.5
(7) アルキル変性カルボキシビニルポリマー（「PEMULEN TR-1」）		0.1	0.1	1.0	0.01
(8) カルボキシビニルポリマー		0.4	0.4	0.4	0.4
(9) パラベン		適量	適量	適量	適量
(10) 1, 3-ブチレンジグリコール		5.0	5.0	5.0	5.0
(11) 水酸化カリウム		適量	適量	適量	適量
(12) イオン交換水		残余	残余	残余	残余
<u>評価結果</u>					
使用感	転相感	++	+	++	++
	みずみずしさ	++	++	+	++
	なめらかさ	++	++	++	++
	うるおい感	++	++	++	++
乳化タイプ		W/O/W	W/O/W	W/O/W	W/O/W
安定性	室温	+	+	+	+
	50℃	+	+	+	+

表 II

配 合 成 分		実施例		
		5	6	7
<u>配合（重量％）</u>				
(1) ジポリヒドロキシステアリン酸ポリエチレングリコール（「アラセル P135」：HLB 約5.5）		2.0	2.0	2.0
(2) POE(20)グリセリルモノイソステアレート（HLB＝14）		—	—	—
(3) POE(6)グリセリルモノイソステアレート（HLB＝8）		—	—	—
(4) スクワラン		10.0	10.0	10.0
(5) ジメチルポリシロキサン		10.0	10.0	10.0
(6) L-グルタミン酸ナトリウム		0.01	5.0	0.5
(7) アルキル変性カルボキシビニルポリマー（「PEMULEN TR-1」）		0.1	0.1	0.01
(8) カルボキシビニルポリマー		0.4	0.4	0.4
(9) パラベン		適量	適量	適量
(10) 1, 3-ブチレングリコール		5.0	5.0	5.0
(11) 水酸化カリウム		適量	適量	適量
(12) イオン交換水		残余	残余	残余
<u>評価結果</u>				
使用感	転相感	±	+	+
	みずみずしさ	+	+	+
	なめらかさ	+	+	+
	うるおい感	+	+	+
<u>乳化タイプ</u>		<u>W/O/W</u>	<u>W/O/W</u>	<u>W/O/W</u>
安定性	室温	±	±	±
	50℃	±	±	±

表 I 及び II に示すように、実施例 1 ～ 7 はいずれも、使用感に優れるとともに、安定性に優れた W/O/W タイプの乳化物が得られた。

#### 比較例 1 ～ 9

下記表 III 及び IV に示す組成で試料を調製した。

#### 製法

##### 比較例 1

成分 (12) (一部) に (7), (8) を溶解した後、(9), (10) を加え、完全溶解し、水相部分を調製した。次に、油相 (4), (5) に、(12) (残りの一部) を添加し、均一分散を行った。これを、最初に調製した外水相部分に加え、均一分散を行い、ここにさらに (12) (残部) に (11) を溶解したもので中和を行い、均一分散を行った。

##### 比較例 2 ～ 8

成分 (12) (一部) に (7), (8) [比較例 4 では (8) のみ] を溶解した後、(9), (10) を加え、完全溶解し、水相部分を調製した。次に、油相 (4), (5) に (1) ～ (3) のいずれかを添加し、均一分散を行った。ここに、(12) (残りの一部) に (6) を加えて [比較例 2, 3, 5, 7 では (6) を加えず] 水溶液としたものを添加し、均一分散を行った。これを、最初に調製した水相部分に加え、均一分散を行い、ここにさらに (12) (残部) に (11) を溶解したもので中和を行い、均一分散を行った。

##### 比較例 9

成分 (12) (一部) に (8) を溶解した後、(2), (9), (10) を加え、完全溶解し、水相部分を調製した。次に、油相 (4), (5) に (1) を添加し、60℃にて均一溶解した。ここに、(12) (残りの一部) に (6) を加えて水溶液としたものを添加し、

均一分散を行った。これを、最初に調製した水相パーツに加え、均一分散を行い、ここにさらに（12）（残部）に（11）を溶解したもので中和を行い、均一分散を行った。

#### 評価

これら試料を用いて、上記評価方法にしたがって使用感、安定性について評価した。また乳化のタイプについても評価した。結果を表Ⅲ及びⅣに示す。

表 III

配 合 成 分		比較例			
		1	2	3	4
<u>配合（重量％）</u>					
(1) ジポリヒドロキシステアリン酸ポリエチレングリコール（「アラセル P135」：HLB 約5.5）		—	0.01	2.0	2.0
(2) POE(20)グリセリルモノイソステアレート（HLB=14）		—	—	—	—
(3) POE(6)グリセリルモノイソステアレート（HLB=8）		—	—	—	—
(4) スクワラン		10.0	10.0	10.0	10.0
(5) ジメチルポリシロキサン		10.0	10.0	10.0	10.0
(6) L-グルタミン酸ナトリウム		—	—	—	0.5
(7) アルキル変性カルボキシビニルポリマー（「PEMULEN TR-1」）		0.1	0.1	0.1	—
(8) カルボキシビニルポリマー		0.4	0.4	0.4	0.4
(9) パラベン		適量	適量	適量	適量
(10) 1,3-ブチレングリコール		5.0	5.0	5.0	5.0
(11) 水酸化カリウム		適量	適量	適量	適量
(12) イオン交換水		残余	残余	残余	残余
<u>評価結果</u>					
使用感	転相感	—	—	—	+
	みずみずしさ	+	±	±	±
	なめらかさ	+	±	±	+
	うるおい感	±	±	±	+
乳化タイプ		O/W	O/W	O/W	W/O/W
安定性	室温	+	+	+	—
	50℃	+	+	+	—

表 IV

配 合 成 分		比較例				
		5	6	7	8	9
<u>配合（重量％）</u>						
(1) ジポリヒドロキシステアリン酸ポリエチレングリコール（「アレル P135」：HLB 約5.5）		—	—	—	—	2.0
(2) POE(20)グリセリルモノイソステアレート（HLB=14）		2.0	2.0	—	—	2.0
(3) POE(6)グリセリルモノイソステアレート（HLB=8）		—	—	2.0	2.0	—
(4) スクワラン		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
(5) ジメチルポリシロキサン		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
(6) L-グルタミン酸ナトリウム		—	0.5	—	0.5	0.5
(7) アルキル変性カルボキシビニルポリマー（「PEMULEN TR-1」）		0.1	0.1	0.1	0.1	—
(8) カルボキシビニルポリマー		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(9) パラベン		適量	適量	適量	適量	適量
(10) 1,3-ブチレンジグリコール		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(11) 水酸化カリウム		適量	適量	適量	適量	適量
(12) イオン交換水		残余	残余	残余	残余	残余
<u>評価結果</u>						
使用感	転相感	—	—	—	—	+
	みずみずしさ	±	±	±	±	±
	なめらかさ	±	±	±	±	±
	うるおい感	±	±	+	+	+
乳化タイプ		O/W	O/W	O/W	O/W	W/O/W
安定性	室温	+	+	+	+	—
	50℃	+	+	+	+	—

表Ⅲ及びⅣに示すように、比較例 1 ～ 3、比較例 5 ～ 8 のものは W/O/W タイプの乳化物が得られなかった。また比較例 4 及び 9 は W/O/W タイプの乳化物が得られたものの、安定性に極めて欠け、W/O/W 乳化タイプを維持できなかった。さらに、いずれも使用感を満足できるものでなかった。

#### 実施例 8 : 保湿クリーム

配合成分	重量%
(1) グリセリン	5.0
(2) ジポリヒドロキシステアリン酸ポリエチレン グリコール (商品名「アラセル P135」; HLB約5.5)	3.0
(3) ジメチルポリシロキサン	5.0
(4) スクワラン	10.0
(5) トリ (カプリル/カプリン酸) グリセリル	5.0
(6) アルキル変性カルボキシビニルポリマー (商品名「PEMULEN TR-1」)	0.1
(7) カルボキシビニルポリマー	0.5
(8) パラベン	適量
(9) L-グルタミン酸ナトリウム	1.0
(10) セリン	0.5
(11) アルギニン塩酸塩	0.5
(12) 水酸化カリウム	適量
(13) イオン交換水	残余

#### 製法

成分 (13) (一部) に (6), (7) を溶解した後、(1), (8) を加え、完全溶解し、外水相パーツを調製した。次に、油相 (3) ～ (5) に (2) を添加し、60℃にて均一溶解したものに、(

13) (残りの一部)に(9)～(11)を加えて水溶液としたものを添加し、均一分散を行い、W/Oエマルジョンパーツを得た。このW/Oエマルジョンパーツを、最初に調製した外水相パーツに加え、均一分散を行い、さらに(13)(残部)に(12)を溶解したもので中和を行い、均一分散を行った。

#### 実施例9：乳液

配合成分	重量%
(1) グリセリン	5.0
(2) ジポリヒドロキシステアリン酸ポリエチレン グリコール(商品名「アラセル P135」; HLB約5.5)	0.1
(3) 環状シリコーン	3.0
(4) オクチルメトキシシンナメート	2.0
(5) トリ(カプリル/カプリン酸)グリセリル	1.0
(6) アルキル変性カルボキシビニルポリマー (商品名「PEMULEN TR-1」)	0.1
(7) ケルトロール	0.1
(8) パラベン	適量
(9) L-グルタミン酸ナトリウム	0.5
(10) ピロカルボン酸ナトリウム	適量
(11) アルブチン	適量
(12) トリエタノールアミン	適量
(13) EDTA	適量
(14) イオン交換水	残余

#### 製法

成分(14)(一部)に(6)，(7)を溶解した後、(1)，(8)，(13)を加え、完全溶解し、外水相パーツを調製した。次に



、油相（３）～（５）に（２）を添加し、60℃にて均一溶解したものに、（１４）（他の一部）に（９）～（１１）を加えて水溶液としたものを添加し、均一分散を行い、W／Oエマルジョンパーツを得た。このW／Oエマルジョンパーツを、最初に調製した外水相パーツに加え、均一分散を行い、さらに（１４）（残部）に（１２）を溶解したもので中和を行い、均一分散を行った。

#### 実施例10：サンスクリーン

配合成分	重量%
（１）グリセリン	5.0
（２）ジポリヒドロキシステアリン酸ポリエチレン グリコール（商品名「アラセル P135」；HLB約5.5）	1.0
（３）ジメチコンコポリオール	1.0
（４）環状シリコーン	10.0
（５）オクチルメトキシシンナメート	8.0
（６）トリ（カプリル／カプリン酸）グリセリル	3.0
（７）アルキル変性カルボキシビニルポリマー （商品名「PEMULEN TR-1」）	0.2
（８）カルボキシビニルポリマー	0.3
（９）パラベン	適量
（１０）Ｌ－グルタミン酸ナトリウム	1.0
（１１）トリメチルグリシン	0.5
（１２）アスコルビン酸リン酸マグネシウム	適量
（１３）水酸化カリウム	適量
（１４）EDTA	適量
（１５）イオン交換水	残余

## 製法

成分（15）（一部）に（7），（8）を溶解した後、（1），（9），（14）を加え、完全溶解し、外水相パーツを調製した。次に、油相（4）～（6）に（2），（3）を添加し、60℃にて均一溶解したものに、（15）（残りの一部）に（10）～（12）を加えて水溶液としたものを添加し、均一分散を行い、W／Oエマルジョンパーツを得た。このW／Oエマルジョンパーツを、最初に調製した外水相パーツに加え均一分散を行い、さらに（15）（残部）に（13）を溶解したもので中和を行い、均一分散を行った。

上記実施例8～10はいずれも使用感、安定性に優れるものであった。

## 産業上の利用可能性

以上詳述したように本発明によれば、肌への塗布時に転相するようなみずみずしい使用感触、なめらかさ、うるおい感をもちつつ、経時安定性の良好なW／O／W型の乳化化粧料が提供される。

## 請 求 の 範 囲

1. W/O型エマルジョンを外水相中に分散してなるW/O/W型乳化化粧品であって、前記W/O型エマルジョンがHLB 7以下の乳化剤と電解質を含み、前記外水相がアルキル変性カルボキシビニルポリマーを含むW/O/W型乳化化粧品。

2. HLB 7以下の乳化剤が多価アルコールのポリヒドロキシステアリン酸エステル及びポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載のW/O/W型乳化化粧品。

3. 電解質がアミノ酸、L-アスコルビン酸及びそれらの誘導体の中から選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2に記載のW/O/W型乳化化粧品。

4. 電解質の含有量が化粧品全量当り0.01～5重量%である請求項1～3のいずれか1項に記載のW/O/W型乳化化粧品。

5. 乳化剤の含有量が化粧品全量当り0.01～10重量%である請求項1～4のいずれか1項に記載のW/O/W型乳化化粧品。

6. アルキル変性カルボキシビニルポリマーの含有量が化粧品全量当り0.01～2重量%である請求項1～5のいずれか1項に記載のW/O/W型乳化化粧品。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02259

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/00, 7/40, 7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/00, 7/40, 7/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-033391 A (Shiseido Co., Ltd.), 09 February, 1999 (09.02.99), Full text (Family: none)	1-6
Y	US 6149900 A (L'oreal S.A.), 21 November, 2000 (21.11.00), Claims; examples 1, 3, 5 & JP 11-180824 A & EP 908170 A1 & FR 2769224 A & DE 69800169 A	1-6
Y	JP 09-122476 A (NOF Corp.), 13 May, 1997 (13.05.97), Claims; examples (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 June, 2002 (02.06.02)

Date of mailing of the international search report  
18 June, 2002 (18.06.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## International application No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> A61K7/00, 7/40, 7/42

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> A61K7/00, 7/40, 7/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-033391 A (株式会社資生堂) 1999.02.09 全文 (ファミリーなし)	1-6
Y	US 6149900 A (L' OREAL S. A.) 2000.11.21 特許請求の範囲、実施例 1、3、5 &JP 11-180824 A &EP 908170 A1 &FR 2769224 A &DE 69800169 A	1-6
Y	JP 09-122476 A (日本油脂株式会社) 1997.05.13 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.06.02

国際調査報告の発送日

18.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

榎本 佳子

4P

9638

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5840943 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 1998. 11. 24 全文 &JP 10-501252 A &WO 95/34528 A1 &EP 766661 A1 &DE 4420516 A	2
Y	JP 2000-204276 A (株式会社資生堂) 2000. 07. 25 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	2
Y	JP 2000-154114 A (バイヤースドルフ・ アクチェンゲゼルシャフト) 2000. 06. 06 特許請求の範囲、実施例 &EP 1002569 A1 &DE 19855153 A	2